

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06298883 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 10 . 94**

(51) Int. Cl. **C08F299/00**
C04B 16/04
C04B 26/06
C08F 2/44
C08F220/18
// C08L 33/08

(21) Application number: **05087314**

(22) Date of filing: **14 . 04 . 93**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **KIMURA YOSHIRO**

**(54) MOLDING MATERIAL AND PRODUCTION OF
ARTIFICIAL MARBLE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding material excellent in heat resistance and reduced in shrinkage during heat curing by using a specific resin syrup, a specific thermoplastic polymer, and a polyfunctional monomer as essential ingredients.

CONSTITUTION: The material comprises as essential

components a resin syrup containing a (meth)acrylic ester (e.g. methyl methacrylate) and a (meth)acrylic ester polymer as essential components, a thermoplastic polymer poorly soluble in the syrup which polymer desirably has an average mol.wt. of 200,000 or higher and preferably is in the form of beads having a size of 0.05-1mm (e.g. PS), and a polyfunctional monomer (e.g. trimethylolpropane trimethacrylate).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298883

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4 J		
C 0 4 B 16/04 26/06				
C 0 8 F 2/44	MCS	7442-4 J		
220/18	MLY	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-87314

(22)出願日 平成5年(1993)4月14日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 木村 吉朗

大阪府泉大津市条南町4-17-308

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 成形材料及び人工大理石の製造方法

(57)【要約】

【構成】 メタクリル酸エステル系単量体中にメタクリル酸エステル系重合体を溶解した樹脂シラップに平均分子量 2.8×10^4 程度の該シラップに難溶性の熱可塑性樹脂重合体を含有。

【効果】 加熱硬化時の低収縮性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) クリル酸エステル類および (メタ) クリル酸エステル系重合体を必須とする樹脂シラップ (A) と、該シラップ (A) に対して難溶性の熱可塑性重合体 (B) と、多官能性単量体 (C) とを必須成分とすることを特徴とする成形材料。

【請求項 2】 熱可塑性重合体 (B) が、その平均分子量が 200、000 以上のものである請求項 1 記載の成形材料。

【請求項 3】 熱可塑性重合体 (B) が、0.05~1 mm サイズのビーズ状粉体である請求項 2 記載の成形材料。

【請求項 4】 熱可塑性重合体 (B) が、(メタ) クリル酸エステル類を必須とする単量体成分の重合体である請求項 2 または 3 記載の成形材料。

【請求項 5】 更に、無機充填剤 (D) を含有する請求項 4 記載の成形材料。

【請求項 6】 樹脂シラップ (A) が、(メタ) クリル酸エステル類に (メタ) クリル酸エステル系重合体を溶解せしめたものである請求項 1~5 の何れか 1 つに記載の成形材料。

【請求項 7】 請求項 5 に記載された成形材料をプレス成形することを特徴とする人工大理石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プレス成形等の量産成形法に好適な成形材料、及び、それを用いてプレス成形する人工大理石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、アクリル系の樹脂シラップは、メタクリル酸エステル系単量体を 10~40% 予備重合するか、或いは重合体を単量体に溶解させて得られ、更に水酸化アルミニウム等の無機質充填剤等を配合して混練し、その混合物を型に注入して硬化せしめる方法によって、例えば人工大理石として用いられている。

しかしながら、これらは、生産に長時間を要したり、製品形状に制約があったり、製品の耐熱性が悪い等の欠点を有していた。

【0003】 そこで従来より、例えば、特開昭 63-182315 号においてはアクリル系の樹脂シラップに更に多官能性単量体を加えて架橋密度を高めて耐熱性を改善する技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記特開昭 63-182315 号公報に記載された樹脂シラップは、多官能性単量体等を単純に増量して架橋密度を上げていくと、必然的に硬化物は硬くて脆くなり、また、硬化収縮が大きくなるため、成形時の脱型不良や、成形品の割れ、反り、変形等が発生しやすくなる等の問題を有していた。更に、成形温度が高温であればあるほど上記不具

合点の発生が増大するため、成形は比較的低温下で長時間行わざるを得ないことから、生産性にも難があった。

【0005】 本発明が解決しようとする課題は、耐熱性に優れる上に、加熱硬化時の収縮防止効果、即ち、低収縮性に優れる成形材料、および、耐熱性が優れ、かつ、硬化収縮に伴う上記不具合点を改善できる点から高温条件下でのプレス成形を高効率で行なうことが出来る人工大理石の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、多官能性単量体を含むメタクリル酸エステル系樹脂シラップに低収縮化剤として、該シラップ中の単量体成分に対して難溶性の熱可塑性重合体を配合することにより、前述の問題点が解決できることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、(メタ) クリル酸エステル類および (メタ) クリル酸エステル系重合体を必須とする樹脂シラップ (A) と、該シラップ (A) に対して難溶性の熱可塑性重合体 (B) と、多官能性単量体 (C) とを必須成分とすることを特徴とする成形材料、および、該成形材料をプレス成形することを特徴とする人工大理石の製造方法に関する。

【0008】 本発明で (メタ) クリル酸エステル類および (メタ) クリル酸エステル系重合体を必須とする樹脂シラップ (A) とは、(メタ) クリル酸エステル類を必須とする重合性単量体を予備重合し、重合体と単量体とが共存しているものであっても良いし、また、(メタ) クリル酸エステル類を必須とする重合性単量体中に、

(メタ) クリル酸エステル系重合体を溶解したものであっても良い。いずれの場合にも、とくに両成分の含有割合は限定されるものではないが、中でも該樹脂シラップの粘度が適性範囲になって作業性に優れる点から、固形分含有率で 30~50 重量%となる範囲が好ましい。

【0009】 本発明で使用する上記 (メタ) クリル酸エステル類としては、例えば、(メタ) クリル酸メチル、(メタ) クリル酸エチル、(メタ) クリル酸ブチル、(メタ) クリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) クリル酸ラウリル、(メタ) クリル酸シクロヘキシル、(メタ) クリル酸グリシジル等が挙げられる。また、樹脂シラップ (A) を製造する際において、予備重合する場合にも、また、(メタ) クリル酸エステル系重合体を溶解する場合にも、更に (メタ) クリル酸エステル類と共重合可能な他の単量体を併用できる。

【0010】 (メタ) クリル酸エステル類と共重合可能な他の単量体としては、炭素数 1~12 のアルキル基を有するアクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ) アクリルアミド、炭素数 1~4 のアルキル基を有するマレイン酸エステル及びフマル酸エステル等が挙げられる。

【0011】本発明で用いられる(メタ)クリル酸エステル系重合体としては、特に限定されるものではないが、上述した(メタ)クリル酸エステル類の1種以上を重合して得られるもの、若しくはこれらの1種以上とその他の重合性単量体とを共重合して得られるものが何れも挙げられる。また、その他の重合性単量体としては、例えば、炭素数1~12のアルキル基を有するアクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、炭素数1~4のアルキル基を有するマレイン酸エステル及びフマル酸エステル等が挙げられる。

【0012】上述した樹脂シラップの中で、固形分である(メタ)クリル酸エステル系重合体は、(メタ)クリル酸エステル類を必須とする単量体中で該単量体と相溶状態にあり、この相溶性を高めるためには平均分子量150,000以下のものが好ましい。

【0013】本発明で用いる熱可塑性重合体(B)とは、樹脂シラップ(A)に対して難溶性を示すものであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル樹脂及び(メタ)クリル酸エステル系重合体等の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0014】この熱可塑性重合体(B)は、本発明において低収縮性を発現せしめる必須の構成要件であり、その低収縮性の効果が顕著である点から、平均分子量が200,000以上であることが好ましい。なかでもこの効果が顕著である点から平均分子量は250,000~500,000の範囲にあることが更に好ましい。

【0015】また、熱可塑性重合体(B)の形状は特に限定されるものではないが、低収縮性を効果的ならしめるためにはビーズ状粉体の形態で用いられることが好ましい。ビーズ状粉体の粒子サイズとしては、特に限定されるものではないが、樹脂シラップへの難溶性が良好であり、また、該シラップへの分散性に優れてより低収縮性に優れる点から平均粒径が0.05~1mmの範囲、中でも0.1~0.5mmの範囲のものが好ましい。

【0016】熱可塑性重合体(B)としては、上述した通り各種のものが使用できるが、しかしながら、メタクリル酸エステル系樹脂シラップにポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の異なる種類の重合体を低収縮化剤として配合した場合、一般的に相溶性が悪いため、互いの重合体は巨視的または微視的な相分離を起こしやすく、結果として、得られる成形品は透明性(質感)が低下し、ひどい場合には白化に至るといった問題を生ずる。特に、優れた透明性が要求される人工大理石用途においてはその商品価値を損なうという問題をも生じる。従って、成形物の透明性が要求される場合、特に人工大理石に用いる場合には、熱可塑性重合体(B)として(メタ)クリル酸エステル系重合体を用いることが好ましい。

【0017】また、熱可塑性重合体(B)の配合割合は特に限定されるものではないが、低収縮性の効果が顕著である点から樹脂シラップ100重量部に対して5~40重量部であることが好ましい。

【0018】本発明で使用される多官能性単量体(C)としては、重合可能な不飽和結合を2個以上有するものであり、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリットテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性単量体(C)の配合割合は特に限定されるものではないが、耐熱性向上効果と低収縮性効果とのバランスに優れる点から樹脂シラップ中2~50重量%となる範囲が好ましい。

【0019】本発明の成形材料は、上述した各成分に、必要により、有機過酸化剤等の硬化剤、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラスパウダー、シリカ等の無機質充填剤、アラミド繊維、カーボン繊維、ガラス繊維等の繊維補強材や、カップリング剤、着色剤、増粘剤等のその他公知の添加剤を配合したものを、混練することにより容易に得ることができる。特に人工大理石用途においては、硬化剤及び無機充填剤は必須の成分であり、例えば無機充填剤は(A)~(C)成分の合計100重量部に対して50~300重量部で配合することができる。

【0020】混練は、通常用いられている混練機、例えば、ニーダー、ミキサー、ロールミル、スクリュウ型押し出し機等を用いて、常温または硬化温度未満の加温下で行うことができる。また、得られた混練物をバルク状あるいはシート状の形状に整えて、常温または硬化温度未満の加温下で熟成して用いることもできる。

【0021】この様にして得られる成形材料は、各種の用途に用いられることは勿論のことであるが、特に熱可塑性重合体(B)として(メタ)クリル酸エステルを用いた場合には、透明性が極めて優れたものとなるため、人工大理石用成形材料として極めて有用である。以下に本発明の人工大理石の製造方法を具体的に詳述する。

【0022】本発明の人工大理石成形品の製造方法は、前述した成形材料をプレス成形するものであって、特にそのプレス成形条件が限定されるものではないが、通常のSMCまたはBMCのプレス成形条件と同様に、温度が40~180℃、圧力が10~200kgf/cm²、加圧時間が1~60分間の範囲であることが好ましい。また、使用する成形材料の組成内容や成形品の形状、大きさ等により、適宜条件を選択すればよい。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により、

一層、具体的に説明する。以下において、「部」とあるのは、特に断りの無い限り、すべて「重量部」を意味するものとする。それぞれの実施例は、本発明の単なる一実施態様を示すのみのものであって、本発明を、特に、これらのみに限定するものではない。

【 0 0 2 4 】 実施例 1

第 1 表に示す (I) のメタクリル酸エステル系重合体 4 0 部とメタクリル酸メチル 6 0 部とを混合溶解した樹脂シラップ 1 0 0 部に対し、トリメチロールプロパントリメタクリレート 2 5 部、硬化剤パーブチル O (日本油脂 (株) 製) 1 部、水酸化アルミニウム C W L - 3 2 6 S (住友化学 (株) 製) 2 5 0 部、及び増粘剤 M g O - 4 0 (協和化学 (株) 製) 2 部を配合し、プラネタリーミキサーを用いて室温下で 1 0 分間混練した後、更に低収縮化剤として第 1 表に示す (III) のメタクリル酸エステル系重合体を 1 0 部添加して 2 分間混練を行った。次に、この混練物を室温下で 3 日間熟成し、ゴム粘土状の感触を有する成形材料を得た。

【 0 0 2 5 】 次に、この成形材料からカッターナイフで 6 5 0 0 g の量に切りだしたものを洗面ボール成形用金型の中に投入し、温度 1 1 0 ° C 、圧力 1 2 0 トン、加圧時間 5 分間の条件下でプレス成形を行い、(長さ) 4 0 0 m m × (幅) 3 0 0 m m × (高さ) 2 0 0 m m サイズで厚み 1 0 m m の人工大理石の洗面ボール成形品を得た。

【 0 0 2 6 】 この成形品は、脱型がスムーズで割れや反り、変形も見られず、外観が白大理石調の美しい高級な質感を有するものであった。

【 0 0 2 7 】 実施例 2

低収縮化剤を表 1 に示す (IV) のメタクリル酸エステル系重合体 1 0 部とする以外は実施例 1 と同様にして、人工大理石の洗面ボール成形品を得た。

【 0 0 2 8 】 この成形品も実施例 1 と同じく脱型がスムーズで、割れや反り、変形も見られず、外観が白大理石調の美しい高級な質感を有するものであった。

【 0 0 2 9 】 実施例 3

低収縮化剤を市販のポリスチレン 1 0 部とする以外は、実施例 1 と同様にして人工大理石の洗面ボール成形品を得た。

【 0 0 3 0 】 この成形品は、脱型がスムーズで割れや反り、変形も見られないが、その成形品は汚れ、部分的白化が発生し、また全体的に透明性 (質感) に劣るものであった。

【 0 0 3 1 】 比較例 1

表 1 に示す (I) のメタクリル酸エステル系重合体 4 0 部とメタクリル酸メチル 6 0 部とを混合溶解した樹脂シ

ラップ 1 0 0 部に対し、トリメチロールプロパントリメタクリレート 2 5 部、硬化剤パーブチル O (日本油脂 (株) 製) 1 部、水酸化アルミニウム C W L - 3 2 6 S (住友化学 (株) 製) 2 5 0 部、及び増粘剤 M g O - 4 0 (協和化学 (株) 製) 2 部を配合し、実施例 1 と同様にして混練、熟成、成形を行った。

【 0 0 3 2 】 この成形品は、金型を開けた際、既に大きな割れが生じており、良品を得ることができなかった。

【 0 0 3 3 】 比較例 2

10 低収縮化剤を表 1 に示す (II) の樹脂シラップに難溶性のメタクリル酸エステル系重合体 1 0 部とする以外は、実施例 1 と同様にして混練、熟成、成形を行った。

【 0 0 3 4 】 この成形品は、成形型の凸型に貼り付いてスムーズに脱型できにくいものであり、また成形品表面にヘアークラックが多数発生しており、商品価値のないものであった。

【 0 0 3 5 】

【 表 1 】

第 1 表

成分・内容	I	II	III	IV
MMA	85%	85%	85%	85%
MAA	3%	3%	3%	3%
EA	12%	12%	12%	12%
平均分子量 (× 1 0 4)	6	16.4	28	28
平均粒径 (m m)	0.6	0.6	0.2	0.6

【 0 0 3 6 】

【 発明の効果 】 本発明によれば、耐熱性及び加熱硬化時の低収縮性に優れることから、従来の方法に比べかなり高温かつ短時間で硬化させることができ、プレス成形法等の量産成形用に適した成形材料を提供できる。

【 0 0 3 7 】 また、熱可塑性重合体 (B) として (メタ) クリル酸エステル類を用いた場合には更に透明性に優れた成形品、例えば人工大理石として優れた成形品を提供できる。本発明の人工大理石成形品は、アクリル系人工大理石固有の美観、透明性 (質感) を損なうことなく、従来の注型法等によって得られる成形品と同等以上の高級な外観性を有するものである。

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// C 0 8 L 33/08識別記号
L H V庁内整理番号
7921-4 J

F I

技術表示箇所